

03
DIALOG(R) File 351:DERWENT WPI
(c)1996 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

003875933 WPI Acc No: 84-021467/04

XRAM Acc No: C84-009157

XRPX Acc No: N84-016056

Doping optical glass during mfr. to alter refractive index by adding
dopant dissolved in liq. solvent as fine granulate to glass forming gas
Index Terms: DOPE OPTICAL GLASS MANUFACTURE ALTER REFRACT INDEX ADD DOPE
DISSOLVE LIQUID SOLVENT FINE GRANULE GLASS FORMING GAS

Patent Assignee: (NITE) NIPPON TELEG & TELEPH: (FURU) FURUKAWA ELECTRIC

CO

Number of Patents: 001

Patent Family:

CC Number	Kind	Date	Week	(Basic)
JP 58213638	A	831212	8404	

Reference 5

Priority Data (CC No Date): JP 8296006 (820604)

Abstract (Basic): Doping optical glass during mfr. comprises converting gas material (e.g. SiCl_4) for making glass into soot by flame hydrolytic or thermal decomposition reaction and then vitrifying soot by treatment. A dopant (e.g. Al, Ge, Ti, P, Pb, B, etc. in the form of aluminium chloride, etc.) to be doped into SiCl_4 (vapour phase main material) is dissolved into a non-aq. liq. solvent (e.g. alcohol, acetone, etc.) and granulated finely liq. dopant (by e.g. ultrasonic nebulizer), and mixing the resulting fine granular dopant into the main material SiCl_4 before the composition reaction. The non-aq. liq. solvent is previously dehydrated by the reaction with SiCl_4 .

Dopant can be uniformly mixed into the main material SiCl_4 and the uniform mixt. can be decomposed giving high quality optical glass in which the dopant is uniformly distributed. Control of the mixt. rate of dopant in the main material can be easily carried out and optical glass of a desired distribution of refractive index be easily obtd. (5pp)

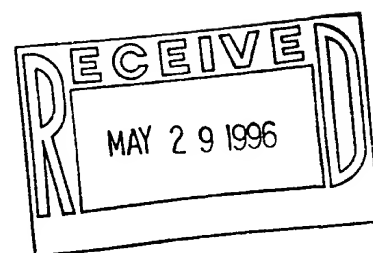
Dwg. No. 0/5)

File Segment: CPI

Derwent Class: L01: P81:

Int Pat Class: C03B-020/00: C03B-037/00: G02B-005/14

Manual Codes (CPI/A-N): L01-B01: L01-L05



[Ref. 5]

[21]

1. A doping method in a process for producing an optical type of glass, in which a raw material gas for the production of glass is converted into a soot-like material by a flame hydrolysis reaction or a thermal decomposition reaction, and the soot-like material is vitrified by heat treatment, the doping method comprising the steps of:

i) dissolving a dopant, which is to be doped to a gas-phase main raw material SiCl_4 , in a non-aqueous liquid solvent,

ii) forming fine particles from the resulting dopant solution, and

iii) mixing the obtained fine dopant particles with the gas-phase main raw material SiCl_4 prior to the hydrolysis or decomposition reaction.

2. A doping method as defined in Claim 1 wherein the non-aqueous liquid solvent has been subjected to dehydration treatment by a reaction with SiCl_4 .

[22]

This invention relates to a doping method in the production of an optical type of glass, such as an optical fiber matrix or a rod lens matrix.

[23]

The object of the present invention is to provide a doping method, wherein a dopant is uniformly mixed with a

main raw material such that good refractive index distribution characteristics and simple refractive index control characteristics may be achieved.

[24]

An embodiment of the method in accordance with the present invention will be described hereinbelow with reference to Figure 3. An Ar gas (or an He gas, or an N₂ gas) is fed from an inert gas supply source 8 into a raw material vessel 1. Also, a main raw material 14 is positively evaporated by the bubbling in a raw material vessel 7 via a bubbling pipe 9, and the vapor of the main raw material 14 is fed through a communicating pipe 6 into a nebulizing vessel 5.

In the nebulizing vessel 5, a dopant, such as Al, Ge, Ti, P, Pb, or B, is dissolved in a non-aqueous liquid solvent, such as an alcohol or acetone. A resulting liquid dopant 13 is formed into the state of fine particles by an ultrasonic nebulizer 4.

Therefore, when the gas-phase main raw material constituted of SiCl₄ is introduced into the nebulizing vessel 5, the main raw material 14 and the fine particles of the dopant 13 are mixed together to form a uniform mixed raw material. The mixed raw material is fed from a first supply pipe 3a to a first flow path 1a of the reaction burner 1.

Also, in synchronization with the aforesaid operation, H₂, Ar, and O₂ are respectively fed from second, third, and fourth supply pipes 3b, 3c, and 3d into second,

third, and fourth flow paths 1b, 1c, and 1d.

The aforesaid mixed raw material and the respective gases are jetted from the reaction burner 1, and the flame hydrolysis reaction is carried out. As a result, the mixed raw material forms soot-like fine oxide particles. The soot-like fine oxide particles are deposited and accumulated on a lower end of a fine particle accumulator 2, which is being rotated. A fine oxide particle rod 15 is thus formed by the flame hydrolysis reaction, which is carried out continuously, and the upward movement of the fine particle accumulator 2 carried out in accordance with the rate of accumulation of the fine particles.

Thereafter, the fine oxide particle rod 15 is vitrified into a transparent glass by heat treatment carried out at a high temperature and is used as an optical fiber matrix or a rod lens matrix.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑫ 公開特許公報 (A)

⑬ 特許出願公開

昭58—213638

⑭ Int. Cl.³
C 03 B 20/00
37/00
// G 02 B 5/14

識別記号

庁内整理番号
7344—4G
6602—4G
7370—2H

⑮ 公開 昭和58年(1983)12月12日
発明の数 1
審査請求 未請求
(全 5 頁)

⑯ 光学系ガラス製造法におけるドーブ方法

⑰ 特 願 昭57—96006
⑱ 出 願 昭57(1982)6月4日
⑲ 発 明 者 稲垣伸夫
茨城県那珂郡東海村大字白方字
白根162番地日本電信電話公社
茨城電気通信研究所内
⑳ 発 明 者 渋谷晟二
東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内
㉑ 発 明 者 佐藤継男

⑲ 発 明 者 小松亘
東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内
㉒ 出 願 人 日本電信電話公社
㉓ 出 願 人 古河電気工業株式会社
東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号
㉔ 代 理 人 弁理士 井藤誠

東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

東京都品川区二葉2丁目9番15
号古河電気工業株式会社中央研
究所内

㉒ 出 願 人 日本電信電話公社

㉓ 出 願 人 古河電気工業株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6
番1号

㉔ 代 理 人 弁理士 井藤誠

明 細 書

1. 発明の名称 光学系ガラス製造法における
ドーブ方法

2. 特許請求の範囲

(1) ガラス製造用の原料ガスを火炎加水分解反
応または熱分解反応などにより煤状化し、さ
らにその煤化物を熱処理によりガラス化する
光学系ガラス製造法において、気相の主原料
 $SiCl_4$ へドーブするドーブ剤は、非水系
の液状溶媒に溶かしてこれを微粒化するとと
もに、これにより得られた微粒ドーブ剤を上
記分解反応前において気相の主原料 $SiCl_4$
と混合することを特徴とした光学系ガラス製
造法におけるドーブ方法。

(2) 非水系の液状溶媒は、 $SiCl_4$ との反応
により脱水処理されている特許請求の範囲第
1項記載の光学系ガラス製造法におけるドー
ブ方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は光ファイバ用母材、ロッドレンズ用
母材などの光学系ガラスを製造する際のドーブ
方法に関する。

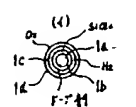
既知の通り、光ファイバ用、ロッドレンズ用
などの各母材は、VAD法や内付け、外付けな
どのCVD法を介して棒状につくられる。

このうち、VAD法ではガラス製造用の原料
ガスを所定の反応により煤状化してこれを棒状
に堆積させ、以下、その棒状煤化物を高温度の熱
処理により透明ガラス化するという手段をと
っており、一方、内付けCVD法では、ガラス
パイプの内周に上記と同じ煤化物を棒状に堆積
させてこれを透明ガラス化するとともに高温下
でのコラプス処理によりガラスパイプ軸心の中
空部を消去するようにしており、さらに外付け
CVD法では、心棒(例えばカーボンロッド)
の外周に上記煤化物を堆積させ、該心棒抜きと
り後のパイプ状煤化物を透明ガラス化ならびに
コラプス処理して所定の棒状ガラスを得ている。
上記に例示した各方法で用いられる主原料は

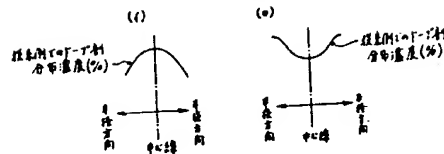
- (6) 透過管
- (7) 原料容器
- (8) 不活性ガス供給源
- (9) バブリングパイプ
- 00 水素供給源
- 00 不活性ガス供給源
- 02 酸素供給源
- 03 液状ドーパ剤
- 04 主原料

特許出願人 井 原 誠
代理人 弁 理 士

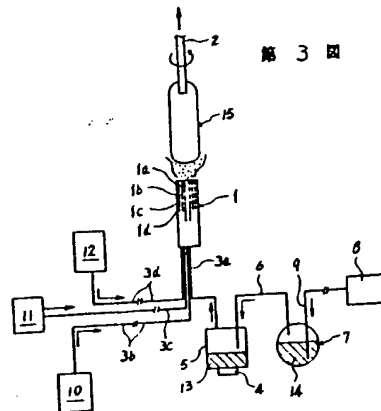
第 1 図



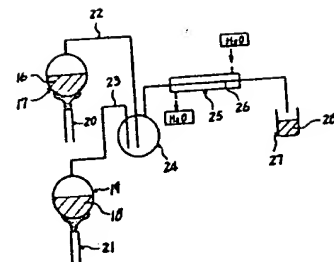
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図



殆どの場合 SiCl_4 であり、一方、これにドーブされる屈折率制御用のドーブ剤には気体状のもの(そのまゝ使用可)、液体状のもの(蒸発させて使用、低温で蒸気圧の高いものがよい)、気化または蒸化できない元素によるもの(これらの元素は水溶液にして用いる)などがあり、そして SiCl_4 を主成分、上記のごときドーブ剤を副成分とする原料ガスは大気加水分解反応あるいは熱分解反応などにより前述した媒化物となる。

ところで、上記におけるドーブ剤のうち、簡単に使用できる気体状、液体状のものには限りがあり、一般的には気化、蒸化できない元素を水溶液にし、さらにこれを霧状に微粒化して反応系へ送る方法がとられているが、この際、主原料である SiCl_4 は水と激しく反応するため(反応式: $\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HCl}$)、上記のごとき水溶液にしたドーブ剤とあらかじめ混合することはできず、したがって従来の VAD 法などでは、多重管構造の反応用バーナ

(例えば酸素バーナ)を用い、同バーナ内の区画された流道を通過してくる主原料およびドーブ剤を該バーナ出口の大気内で混合するようにしている。

ところが、このようにして主原料とドーブ剤とを混合する場合、主原料が多く分布する領域とドーブ剤が多く分布する領域とに分かれてしまい、主原料に対するドーブ剤の均一分布がはかれなくなっている。

例えば第1図のごとく中心から外周に向けて第1流道(1)a、第2流道(1)b、第3流道(1)c、第4流道(1)dを有する四重管構造の反応用バーナ(1)を用い、そして図(4)のごとく第1流道(1)aからドーブ剤、第2流道(1)bから主原料 SiCl_4 、第3流道(1)cから酸素、第4流道(1)dから酸素をそれぞれ噴射させる方法の場合、第2図(4)に示すごとくドーブ剤の濃度は中心部で高く、その外周へ向うにしたがい低くなるという傾向を示し、逆に第1図(4)のごとく第1流道(1)aから主原料、第2流道(1)bからドーブ剤を噴射さ

せると、第2図(4)に示すごとくドーブ剤が前記とは反対の傾向で分布するようになる。

また、このようにドーブ剤の均一分布がはかれない場合には、主原料に対するドーブ剤の混合率制御がむずかしくなり、所望屈折率分布の光学系ガラスも得難くなる。

本発明は上記の問題点に鑑み、ドーブ剤があらかじめ主原料と均一に混合できるようにし、もつて屈折率分布特性のよい、しかも簡易な屈折率制御特性が得られるドーブ方法を提供せんとするものである。

以下本発明方法を図示の実施例により説明する。

第3図は本発明方法をVAD法により実施する場合を示したものである。

同図において、(1)は前述した多重管構造の反応用バーナであり、この反応用バーナ(1)の先端は、上下動自在、かつ、回転自在な粉末堆積器(2)の下端へ向けられており、さらにこの反応用バーナ(2)の基端には、原料供給用の第1供給管

(3)a、酸素供給用の第2供給管(3)b、不活性ガス供給用の第3供給管(3)c、酸素供給用の第4供給管(3)dがそれぞれ連結されているとともに当該連結状態において第1供給管(3)aは前述した第1流道(1)aと、第2供給管(3)bは第2流道(1)bと、第3供給管(3)cは第3流道(1)cと、さらに第4供給管(3)dは第4流道(1)dと互いに連通している。

上記において、第1供給管(3)aの基端側には結合部ブライズ(4)を備えた噴霧容器(5)が連結されており、該噴霧容器(5)は連通管(6)を介してバブリング式の原料容器(7)と連通されているとともに、その原料容器(7)には、不活性ガス供給源(8)に連結されたバブリングパイプ(9)が内挿されている。

さらに第2供給管(3)b、第3供給管(3)c、第4供給管(3)dは、酸素供給源(10)、不活性ガス供給源(11)へそれぞれ接続されている。

なお、噴霧容器(5)内には液体ドーブ剤が収

容され、原料容器(7)内にはSiCl₄からなる主原料が収容されている。

本発明方法を図3図の実施例に基づいて実施するとき、不活性ガス供給源(8)から原料容器(1)内へ向けてArガス(またはHeガス、N₂ガス)を送り、かつパブリングパイプ(9)を介した原料容器(7)内でのパブリングにより主原料が積極的に蒸発させてこれを導管(6)より噴霧容器(5)内へ送り込む。

上記噴霧容器(5)内ではAl、Ge、Ti、P、Pb、Bなどのドーブ剤がアルコール、アセトンなどの非水系液状溶媒に溶かされており、かつ、この液状ドーブ剤は超音波ネブライザ(4)を介して微粒化されている。

したがって、上述のごとく噴霧容器(5)内へSiCl₄からなる気相の主原料が導入されると、該主原料と微粒化されている前記ドーブ剤とは互によく混じり合い、これらは均一な混合原料となつて第1供給管(3)から反応用バーナ(1)の第1流通(1)へと供給される。

ている容器(1)、およびSiCl₄による反応液(4)を収容している容器(2)は、それぞれの下部外側に配置されたバーナ等による加熱器(4)と、該各容器上部に連結された蒸気導管(4)とを備えているとともにこれら蒸気導管(4)の先端は混合容器(4)内へ挿入されている。

一方、混合容器(4)には既知の凝縮器を有する導管が連結されており、この導管の先端は捕収容器(4)内へ導入されている。

したがって第4図の蒸留装置を用いてアルコール、アセトンなどの非水系液状溶媒を脱水処理する場合は、加熱器(4)を介して各容器(4)内の非水系液状溶媒ならびに反応液(4)を蒸発させ、これら蒸発物を蒸気導管(4)より混合容器(4)内へ導入して所定の反応を行なわせる。

こうした場合、非水系液状溶媒中のH₂Oは反応液(4)であるSiCl₄と反応してHCl、SiO₂を生成することとなり、以下これらHCl、未反応のSiCl₄は導管を通る際、該導管外周に設けられた例えば水冷、空冷式などの凝

一方、これと同時に第2、第3、第4の各供給管(3)b、(3)c、(3)dからはそれぞれ第2、第3、第4の各流通(1)b、(1)c、(1)dへとH₂、Ar、O₂が供給される。

そして反応用バーナ(1)から上記混合原料ならびに各ガスが噴射され、火炎加水分解反応が行なわれると、当該混合原料はスート状の酸化粉末となつて回転状態にある粉末堆積器(2)の下端へ付着堆積され、以下連続して行なわれる火炎加水分解反応と、その粉末堆積速度に応じた粉末堆積器(2)の上昇とにより、所望長さの酸化粉末棒が形成される。

こうして形成された酸化粉末棒はその後高温の熱処理により透明ガラス化され、光ファイバ用母材とか、ロッドレンズ用母材となる。

なお、ドーブ剤を液状微粒化するに際して非水系液状溶媒は完全に脱水精製されていなければならず、これには1例として第4図のごとき蒸留装置が用いられる。

第4図において、非水系液状溶媒(4)を収容し

凝縮器により凝縮され、その凝縮液が脱水処理液(4)として捕集容器(4)内へ収集される。

なお、この脱水処理液(4)は非水系液状溶媒とSiCl₄とが混合されたものであるため、既知の分留手段によりSiCl₄をとり除いてもよく、また、同液(4)中のSiCl₄が少ない場合は、これをそのままドーブ剤の溶媒として用いてよい。

もちろん上記の脱水処理液(4)は、大気中の水分、蒸気等を吸収することのないよう、高度のシール手段を有する容器内で保管されねばならない。

つぎに本発明方法の具体例を説明する。

第3図で説明した実施例において、各条件を以下の通り定めて本発明方法を実施した。主原料であるSiCl₄のパブリングに際してはArガスを原料容器(7)内へ吹きこんで上記SiCl₄を0.006 mol/L_容で蒸発させ、これを噴霧容器(5)内へ供給した。

一方、この噴霧容器(5)内には非水系の液状溶

媒とする炭状ドーブ剤として塩化アルミニウムを40多重量部エタノールを収容しているのであり、同容器内では超音波ブライザ(4)により炭状ドーブ剤を微粒化してこれを上記SiCl₄と混合し、その混合原料を反応用バーナ(1)の第1流道(1)aへ供給するようにした。

この際、炭状ドーブ剤が0.25ml/min、反応用バーナ(1)内へ送りこまれるように超音波ブライザ(4)の出力を調整した。

なお、ここで用いた塩化アルミニウム(AlCl₃)は純度精製後、120℃の乾燥器により2時間乾燥して完全脱水したものであり、また、非水系の炭状溶媒すなわちエタノールも既述の方法により完全脱水したものである。

こうして反応用バーナ(1)の第1流道(1)aへ混合原料(SiCl₄+AlCl₃)を供給する一方、同バーナ(1)の第2流道(1)bにはH₂を、第3流道(1)cにはArを、さらに第4流道(1)dにはO₂をそれぞれ供給し、この状態において所定の火炎加水分解反応を行なわせた。

また、その際の反応は火炎加水分解反応でなく熱分解反応によるものでももちろんよい。

以上説明した通り、本発明方法はガラス製造用の原料ガスを火炎加水分解反応または熱分解反応などにより媒状化し、さらにその媒化物を熱処理によりガラス化する光学系ガラス製造方法において、気相の主原料SiCl₄へドーブするドーブ剤は、非水系の炭状溶媒に溶かしてこれを微粒化するとともにこれにより得られた微粒ドーブ剤を上記分解反応前において気相の主原料SiCl₄と混合することを特徴としている。

したがって本発明方法によるときは主原料およびドーブ剤を均一な混合状態としてからこれを所定通りに分解反応させることができ、得べき光学系ガラスもドーブ剤が均一に分布した高品質のものが得られる。

また、主原料とドーブ剤とが均一に混ざり合うので、主原料に対するドーブ剤の混合率制御も行ないやすく、所望屈折率分布の光学系ガラ

以下この具体例で得られた媒化物粉末媒質を透明ガラス化し、径方向のAと分布をX線マイクロアナライザ(BPMA)で測定したところ、第6図に示すごとく、Aとすなわちドーブ剤が均一に分布していることが確認できた。

もちろん、反応用バーナ(1)にトラブルの発生はなかった。

比較例として、ドーブ剤を未脱水のアルコールからなる炭状溶媒で溶かし、その他は上記具体例の場合と同様にして透明ガラス化までを行なった。

この比較例では反応用バーナ(1)の第1流道(1)aにSiO₂が付着し、この付着状態のものが時どき剥がれて媒化物粉末媒質の成長面へ飛びこむといった現象がみられた。

さらにその媒化物粉末媒質を透明ガラス化したとき、内部に多数個の泡が発生しているのが認められた。

なお、本発明に係るドーブ方法は、上述したVAD法の他に各組のCVD法にも実施でき、

も得やすくなる。

4. 図面の簡単な説明

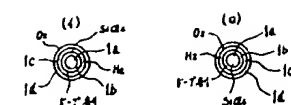
第1図(付図)は従来法の説明図、第2図(4)は従来法のドーブ剤分布特性図、第3図は本発明方法の1実施例を示した略示説明図、第4図は本発明方法において採用した非水系炭状溶媒の脱水例を示した略示説明図、第5図は本発明方法におけるドーブ剤分布特性図である。

- (1) 反応用バーナ
- (1) a 第1流道
- (1) b 第2流道
- (1) c 第3流道
- (1) d 第4流道
- (2) 粉末堆積器
- (3) a 第1供給管
- (3) b 第2供給管
- (3) c 第3供給管
- (3) d 第4供給管
- (4) 超音波ブライザ
- (5) 吸着容器

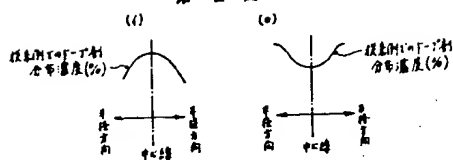
- (6) 連通管
- (7) 原料容器
- (8) 不活性ガス供給源
- (9) パブリングパイプ
- 00 水素供給源
- 01 不活性ガス供給源
- 02 酸素供給源
- 03 炭状ドーブ剤
- 04 主原料

特許出願人
代理人 弁理士 井 藤 誠

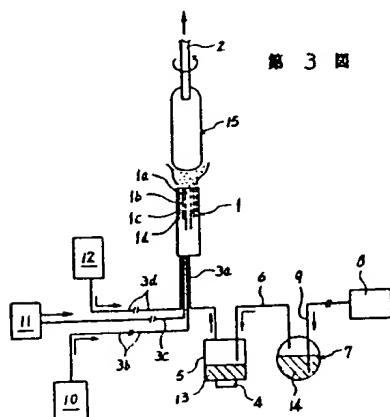
第 1 図



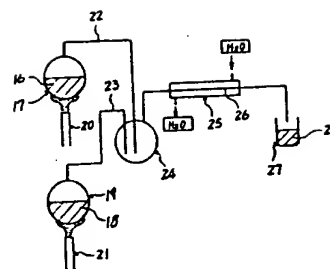
第 2 図



第 3 図



第 4 図



第 5 図

